

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-200527

(43)Date of publication of application : 22.11.1983

(51)Int.CI. H01L 21/205  
H01L 29/80

(21)Application number : 57-082478 (71)Applicant : OKI ELECTRIC IND CO LTD

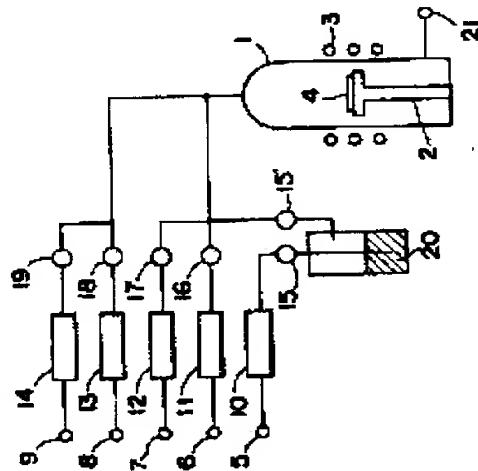
(22)Date of filing : 18.05.1982 (72)Inventor : ISHIYASUHIRO  
FUJITA YOSHIMOTO

## (54) PREPARATION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR THIN FILM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To efficiently control gradient of impurity concentration distribution of epitaxial growth layer in the thickness direction by changing continuously or step by step the flow rate of H<sub>2</sub> carrier gas or the flow rate of H<sub>2</sub> carrier gas and the gas for adding impurity.

**CONSTITUTION:** In view of forming the desired impurity concentration gradient in the thickness direction of the epitaxial growth layer, two kinds of gas control system is employed. In the first control system, the flow rate of only H<sub>2</sub> carrier gas is changed continuously or step by step under the condition that the flow rate of raw material gas of Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> and the flow rate of H<sub>2</sub>Se gas for adding impurity are kept constant. The flow rate of H<sub>2</sub> carrier gas can be controlled by adjusting the first carrier gas flow system circulating inflow port 7 – flow rate controller 12 – gas valve 17 or by adjusting the second carrier gas flow system circulating the inflow port 9 – flow rate controller 14 – gas valve 19 under the condition that the first carrier gas flow system is kept constant. In the second control system, the flow rate of H<sub>2</sub>Se gas for adding impurity and the flow rate of H<sub>2</sub> carrier gas are changed continuously or step by step under the condition that the flow rate of raw material gas of Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> is kept constant.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-200527

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/205  
29/80

識別記号 庁内整理番号  
7739-5F  
7925-5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月22日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 化合物半導体薄膜の製造方法

⑮ 特 願 昭57-82478

⑯ 出 願 昭57(1982)5月18日

⑰ 発明者 石井康博

東京都港区虎ノ門1丁目7番12  
号冲電気工業株式会社内

⑮ 発明者 藤田良基

東京都港区虎ノ門1丁目7番12  
号冲電気工業株式会社内

⑯ 出願人 冲電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12  
号

⑰ 代理人 弁理士 菊池弘

明細書

1. 発明の名称

化合物半導体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

$H_2$ からなるキャリヤガス、有機金属ガスと水素化物ガスからなる原料ガスさらには不純物添加用ガスを用いて行われる有機金属熱分解CVDによるエピタキシャル成長工程において、 $H_2$ キャリヤガスの流量または $H_2$ キャリヤガスと不純物添加用ガスの流量を連続的あるいは段階的に変化させることにより、エピタキシャル成長層の厚さ方向の不純物濃度分布を連続的あるいは段階的に変化せることによりしたことを特徴とする化合物半導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は化合物半導体薄膜の製造方法に関するものである。

$GaAs$ ,  $AlAs$ などの化合物半導体薄膜のエピタキシャル成長法としては、気相成長法、液相成長法および固相成長法などがある。その中でも気相成

長法の一技術としての有機金属熱分解法は、原料物質輸送導通で組成および成長速度の制御が可能であること、非可逆反応であり基板のエントラクションの悪影響がないことなどの基本的な特徴をもつておらず、半導体デバイス、化合物半導体超高周波・超高速デバイスのための基幹技術として最近非常に注目されている。しかし、有機金属の熱分解反応、成長反応の理論が未整備であり、不明瞭な事象が多く、特に不純物濃度分布の高性能制御を必要とするエピタキシャル層を実現するための成長工程の確立が大きな課題となつている。

従来の有機金属熱分解法によるエピタキシャル成長法においては、たとえばⅢ-V族化合物半導体の場合、Ⅲ族元素成分が $Ga(CH_3)_3$ ,  $Al(CH_3)_3$ などの有機金属ガスで供給される一方、V族元素成分が $AsH_3$ ,  $PH_3$ などの水素化物ガスで供給され、さらに不純物添加用元素は、たとえばニンニク形の場合、 $H_2Se$ ガスで供給される。そして、これらのガスが一定量の $H_2$ キャリヤガスとともに反応管に送られることにより、反応管内で所定の速度に設定され

大結晶基板上にエピタキシャル成長がなされる。この時、成長層の不純物濃度の制御は、不純物添加用ガスの供給量のみを変化させ、他のすべてのガスの流量は一定に保つたままで実施される。

しかるに、不純物添加用ガスの供給量のみを変化させて成長層の不純物濃度の制御を行う従来の方法においては、不純物濃度分布の厚さ方向の勾配の制御性が悪いという欠点があつた。

すなわち、エピタキシャル成長層の不純物濃度として  $10^{11} \sim 10^{12}/cm^2$  を得るための不純物添加用ガスの流量は、通常他のガス流量と比較して非常に少なく、したがつて、不純物添加用ガス配管系内でのガス流の輸送時間および経時変化から、反応管内への急激なガス流量の変化の制御には限界がある。また、エピタキシャル成長層の不純物濃度が不純物添加用ガスの流量に近似的に比例するため、 $10^{11} \sim 10^{12}/cm^2$  の範囲内に広い不純物濃度範囲にわたつて選択的あるいは段階的に所定の濃度分布を得るためには相応した広い範囲にわたつて不純物添加用ガスの流量制御が必要であるが、この

制御に、装置の制約から限界がある。これらにより、従来の方法では、不純物濃度分布の厚さ方向の勾配の制御性に限界があり難かつた。そして、このような不純物濃度の制御性の限界は、すなわち実現可能なエピタキシャル成長層の性能限界ともなり、近年化合物半導体デバイスの高性能化のために要求されている最適不純物分布の設定を達成できない重大な障害となつてゐる。

この発明は上記の点に鑑みなされたもので、エピタキシャル成長層の不純物濃度分布の厚さ方向の勾配の制御性が良好な化合物半導体薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

以下の発明の実施例を第1図を参照して説明する。第1図において、1は反応管、2はその中に設けられた基板支持台、3は反応管1の外周に設けられた高周波誘導加熱コイル、4は基板支持台2上に保持されたGaAs基板である。また、5はGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を入れたバブラー20にキャリヤガスとしてH<sub>2</sub>ガスを流量調整器10およびガス弁15を介して送るためのH<sub>2</sub>ガス流入口、6はH<sub>2</sub>で希釈され

たAsH<sub>3</sub>ガスの流入口、7、9は第1、第2のキャリヤガスとしてのH<sub>2</sub>ガスの流入口、8はH<sub>2</sub>で希釈されたH<sub>2</sub>Seガス(不純物添加用ガス)の流入口である。

そして、流入口6～9の各ガスは流量調整器11～14およびガス弁16～19を介して反応管1に送られるようになつてゐる。また、反応管1には、バブラー20内のGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ガスがガス弁15を介して供給されるようになつてゐる。

21は反応管1に接続された排ガスロである。さて、エピタキシャル成長を行う場合は、まず、その前段階として次のことを行う。すなわち、基板支持台2にGaAs基板4を載着した後、流入口7～流量調整器12～ガス弁17のガス系から所定の流量の第1のキャリヤガス(H<sub>2</sub>ガス)を反応管1に供給し、さらに高周波誘導によりGaAs基板4を加熱し、基板温度が約400℃に達した時点で流入口6～流量調整器11～ガス弁16のガス系から所定の流量のAsH<sub>3</sub>ガス流を反応管1に加え、基板温度を所定の温度たとえば625℃に設定し、一定時間この温度に保持する。

しかる後、流入口5～流量調整器10～ガス弁15～ガス弁15'のガス系から所定の流量のGa(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>ガス流を反応管1に加えることにより、GaAs基板4上へのエピタキシャル成長が開始される。この時、エピタキシャル成長層に対する不純物添加は流入口8～流量調整器13～ガス弁18のガス系からH<sub>2</sub>Seガス流を反応管1に加えることによりなされるが、エピタキシャル成長層の厚さ方向に所望の不純物濃度勾配を形成するために、次のような二種類のガス制御方式が実施される。

第1の制御方式では、Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>の原料ガス流量および不純物添加用ガスH<sub>2</sub>Seの流量を一定に保つた状態で、H<sub>2</sub>キャリヤガスの流量のみを選択的あるいは段階的に変化させる。H<sub>2</sub>キャリヤガスの流量制御は、流入口7～流量調整器12～ガス弁17の第1のキャリヤガス流系の調整で、または第1のキャリヤガス流系は一定に保つた状態で流入口9～流量調整器14～ガス弁19の第2のキャリヤガス流系の調整で実施される。

第2の制御方式では、Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、AsH<sub>3</sub>の原料ガ

ス流量を一定に保つた状態で、不純物添加用ガス  $H_2S$  の流量と  $H_2$  キヤリヤガスの流量とを連続的あるいは段階的に変化させる。  $H_2S$  ガス流量の調整は、流入口 8 - 流量調整器 13 - ガス弁 18 の  $H_2S$  ガス系の調整に実施される。  $H_2$  キヤリヤガスの流量調整は、第 1 の制御方式の場合と同様に、第 1 あるいは第 2 のキヤリヤガス流系の調整により実施される。

以上の実施例から明らかのように、この発明の方法では、  $H_2$  をキヤリヤガス、  $Ga(CH_3)_3$  などの有機金属ガスと  $AsH_3$  などの水素化物ガスを原料ガス、  $H_2S$ などを不純物添加用ガスとする有機金属熱分解 CVD 法によるエピタキシャル成長工程において、  $H_2$  キヤリヤガスの流量または  $H_2$  キヤリヤガスと不純物添加用ガスの流量を連続的あるいは段階的に変化させることにより、エピタキシャル成長層の厚さ方向の不純物分布を連続的あるいは段階的に変化せるものである。かかるこの発明の方法は、次のような基本原理による。

第 2 図は、-3℃に保持された  $Ga(CH_3)_3$  バブラー

への  $H_2$  ガス流量を 10 ml/min,  $H_2$  で最高 5 %に希釈された  $AsH_3$  ガス流量を 80 ml/min,  $H_2$  で濃度 50 ppm に希釈された  $H_2S$  ガス流量を 5 ml/min, 成長温度を 525℃に設定した場合について、  $H_2$  キヤリヤガス流量と成長層の不純物濃度との関係を示す実験結果の一例である。

有機金属熱分解 CVD 法によるエピタキシャル成長においては、成長層の不純物濃度が不純物添加用ガスすなわち  $H_2S$  ガスの流量に近似的に比例する性質があり、これは公知の事実である。しかしながら、第 2 図の実験結果によれば、成長層の不純物濃度は  $H_2$  キヤリヤガス流量に大きく依存しており、たとえば  $H_2$  流量を 1 L/min から 2 L/min に変化させると成長層不純物濃度は約 4.5 倍増加する。かかる成長層不純物濃度に対する  $H_2$  キヤリヤガス流量の強い依存性は從来全く未発見の新事実であり、この発明の方法は、この新事実の発見に立脚するものである。

そして、成長層の不純物濃度制御の手段として  $H_2$  キヤリヤガスの流量制御を行うこの発明の方法

により次のような効果を有する。まず、通常のガス流量調整器の精度のよい調整範囲は 1 倍の範囲内であり、不純物濃度と比例関係にある不純物添加用ガスの流量調整による従来の方法では不純物濃度分布の設定に限界があるが、この発明によれば、第 2 図の実験結果で詳述したような成長層不純物濃度に対する  $H_2$  流量の非常に強い依存性のために、段階的あるいは連続的な広範囲にわたる不純物濃度分布の制御が可能となる。また、不純物添加用ガスの流量は  $H_2$  キヤリヤガスの流量と比較して非常に微量であり、かかる微量ガスの場合は、精密流量制御が比較的困難であることに加えて、ガス配管内の伝搬時間が長くなりガス流量の過渡応答性が非常に悪く、急峻な不純物濃度分布の実現が困難であるが、この発明では、流量が大きく過渡応答性のよい  $H_2$  キヤリヤガス流を制御することにより、従来不可能であつた極めて急峻な不純物濃度分布を実現でき、しかし濃度分布を高精度に制御できる。このように、この発明によれば、エピタキシャル成長層の不純物濃度分布の厚

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図はこの発明の化合物半導体薄膜の製造方法の実施例を説明するための構成図。第 2 図は  $H_2$  キヤリヤガス流量と成長層の不純物濃度との関係を示す特性図である。

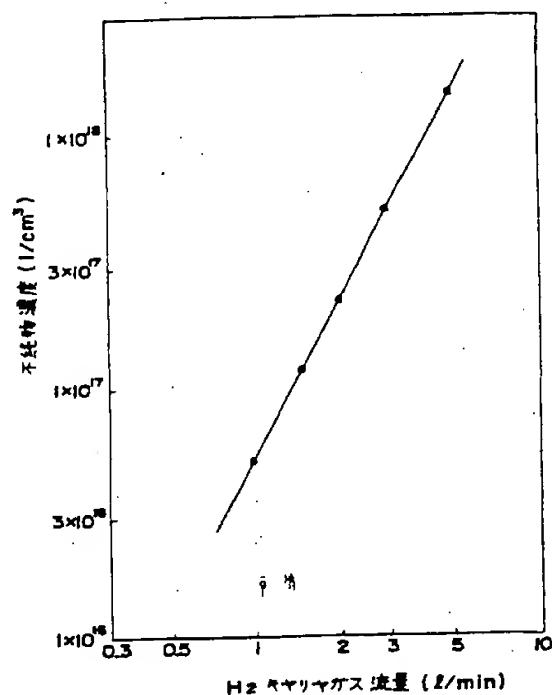
1 - 反応管、2 - 基板支持台、3 - 高周波誘導加熱コイル、4 -  $GaAs$  基板、5 - 9 - 各ガスの流入口、5 - 14 - 流量調整器、15, 15', 16 - 19 - ガス弁、20 - バブラー、21 - 排ガス口。

特許出願人 沖電気工業株式会社

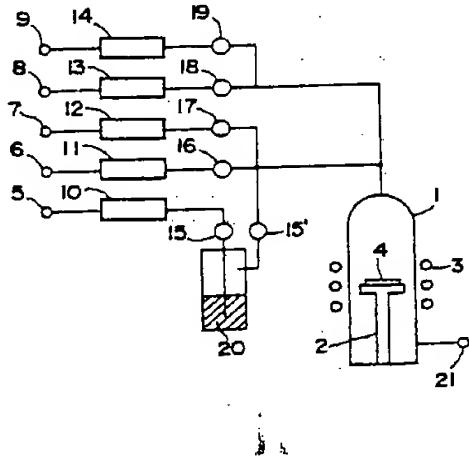
代理人 助理士 第一池



第2図



第1図



## 手続補正書

昭和57年9月3日

特許庁長官著者和夫

## 1. 事件の表示

昭和57年特許第32476号

## 2. 申請の名称

化合物半導体薄膜の製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 著者出願人

(039) 住電気工業株式会社

## 4. 代理人

〒105 東京都港区虎ノ門一丁目2番20号 第10号ビル

弁理士 第一池

コード第6568号 電話 591-3065・501-2253

## 5. 補正命令の日付 昭和 年 月 日 (西暦)

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細を説明する部分  
別紙の通り

1) 明細書7頁5行「調整に」を「調整で」と訂正する。  
 2) 同9頁18行「しかし」を「しかも」と訂正する。

7. 補正の内容

特許庁  
57.9.3  
名義第2号57.9.3  
名義第2号